# Über
# die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

an der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Diedrich von Seelen**
aus Eschershausen.

---

Göttingen 1924

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1924.

---

Referent: Herr Prof. Dr. R. Pohl.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für Physik", Band 29.

# Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles [1]).

Von **D. v. Seelen** in Braunschweig.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1924.)

Leitfähigkeitsmessungen am Steinsalzkristall zwischen 15 und 500° C. Nachweis rein elektrolytischer Leitung. Die Ursache der Ladungs- und Entladungsvorgänge am Kristall.

Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles sind bisher veröffentlicht worden von F. Braun [2]), W. C. Röntgen [3]), J. Curie [4]) und F. v. Rautenfeld [5]). Die beiden ersten Arbeiten beschränken sich auf Zimmertemperatur, Curie gibt auch ungefähre Leitfähigkeitswerte für 100 und 150°, v. Rautenfeld mißt von 630° bis nahe zum Schmelzpunkt die Leitfähigkeit $\varkappa$ dargestellt durch $\log \varkappa = -11{,}3664$ [6]) $+ 0{,}0103\,\vartheta$ ($\vartheta$ in Celsiusgraden).

Für gepreßte NaCl-Zylinder finden Benrath und Wainoff [7]) im Temperaturbereich von 570 bis 800° die Leitfähigkeit darstellbar durch: $\log \varkappa = 11{,}28 + 0{,}0102\,\vartheta$. Im Schmelzfluß mißt Arndt [8]) $\varkappa = 3{,}34 + 0{,}0032\,(\vartheta - 800)$.

Die vorliegende Arbeit setzt sich die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Steinsalzkristalles über ein größeres Temperaturintervall zum Ziel. Es wurde besonderer Wert auf die Auswahl einwandfreien Kristallmaterials gelegt. Die benutzten Kristallplatten waren optisch leer, aber nicht spannungsfrei, wie die Untersuchung in polarisiertem Licht und Andeutungen schiefriger Struktur an den Spaltflächen zeigte. Die Suche nach Platten, die von vornherein auch in diesem Punkte der Forderung physikalischer Homogenität genügten, waren ohne Erfolg, doch zeigte sich, daß durch Erwärmung auf etwa 400° die Spannungen verschwinden. Daß überhaupt der Steinsalzkristall — wenn man endliche Schichten in Betracht zieht — nur eine sehr grobe Annäherung an ein Ionengitter darstellt, vielmehr „im Innern

---

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.
[2]) F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
[3]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **64**, 1, 1921.
[4]) J. Curie, Ann. chim. phys. **17**, 385; **18**, 233, 1889.
[5]) F. v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. **72**, 617, 1923.
[6]) Nach brieflicher Mitteilung berichtigt.
[7]) Benrath u. Wainoff, ZS. f. phys. Chem. **77**, 257, 1911.
[8]) Arndt, ZS. f. Elektrochem. **12**, 337, 1906; **13**, 59, 1907.

eine Unzahl von freien Ecken und Kanten vorhanden sein muß", läßt sich aus der ultramikroskopischen Untersuchung künstlich gefärbter Kristalle durch Siedentopf[1]) und der Möglichkeit einer additiven Färbung überhaupt schließen. Wieweit das benutzte Material chemisch rein war, ist nicht festgestellt worden. Versuche, chemisch und physikalisch einwandfreie Kristalle größerer Abmessungen zu züchten, waren ohne Erfolg. Daß es möglich ist, aus der Schmelze bei langsamer Abkühlung einen einheitlichen homogenen Kristall zu gewinnen, wurde mir erst nach Abschluß der Arbeit bekannt.

## I. Leitfähigkeitsmessungen von 200 bis 500°.

A. Methode und Anordnung. Es wurde galvanometrisch der von einer Gleichspannung durch den Kristall getriebene Strom gemessen und daraus die L. (Leitfähigkeit) errechnet. Da sich Polarisation erst an der unteren Grenze des Temperaturbereichs störend bemerkbar machte, wurde auf Messung mit Wechselstrom oder kommutiertem Gleichstrom verzichtet. Der Strom wurde nur so lange geschlossen, als eben zur Messung erforderlich war, dann kommutiert und wieder gemessen.

Der Kristall befand sich in einem horizontalen elektrischen Ofen. Seine Temperatur wurde mit zwei beiderseits dicht herangebrachten Silber-Konstantan-Thermoelementen auf etwa $\pm 0{,}03^0$ genau gemessen.

An den Elektrodenflächen wurde der Kristall matt geschliffen und mit einem Graphitüberzug versehen oder Platinelektroden eingebrannt. Bei den Temperaturen des Versuchsabschnittes waren beide Elektrodenarten gleichwertig, von etwa $150^0$ abwärts zeigten sich bei der Graphitierung Übergangswiderstände.

B. Messungen. Die Meßergebnisse an drei Kristallen gibt Tabelle 1 und Fig. 1. In dieser sind die Abweichungen des $\log \varkappa$ von der Geraden: $\log \varkappa = -14{,}45 + 0{,}0160\,\vartheta$, aufgetragen.

Dazu ist zu bemerken:

1. Die Genauigkeit der Messungen ist durch die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt. Ein Temperaturfehler von $^1/_2$ Grad gibt im vorliegenden Bereich einen Fehler der spezifischen L. von 2 Proz. Die Genauigkeit der Widerstandsmessung wird mit etwa 1 bis 2 Proz. angesetzt werden können, so daß mit einer Streuung der Meßergebnisse von 3 bis 4 Proz. gerechnet werden muß.

---

[1]) Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

Tabelle 1.

| Kristall | Zahl der Messungen | $\vartheta$ | log $\varkappa$ | Nr. | Kristall | Zahl der Messungen | $\vartheta$ | log $\varkappa$ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 2 | 293,8 | 0,8301—11 | 1 | 10 | 4 | 503,6 | 0,6270— 7 | 1 |
| | 5 | 346,2 | 0,0031— 9 | 2 | | 4 | 425,5 | 0,3702— 8 | 2 |
| | 5 | 504,5 | 0,6690— 7 | 3 | | 4 | 351,5 | 0,1960— 9 | 3 |
| | 5 | 414,9 | 0,2420— 8 | 4 | | 4 | 294,0 | 0,4700—10 | 4 |
| | 5 | 350,5 | 0,2160— 9 | 5 | | 4 | 255,2 | 0,9753—11 | 5 |
| | 5 | 417,9 | 0,3035— 8 | 6 | | 4 | 326,8 | 0,8442—10 | 6 |
| | 5 | 504,0 | 0,7020— 7 | 7 | | 5 | 359,0 | 0,2606— 9 | 7 |
| | 5 | 410,9 | 0,2134— 8 | 8 | | 4 | 431,5 | 0,4338— 8 | 8 |
| | 5 | 357,0 | 0,3607— 9 | 9 | | 5 | 492,9 | 0,4317— 7 | 9 |
| | 4 | 293,0 | 0,5623—10 | 10 | | 5 | 485,6 | 0,3150— 7 | 10 |
| | | | | | | 3 | 482,5 | 0,2612— 7 | 11 |
| 10 Mitte | 4 | 519,1 | 0,8955— 7 | 1 | | | | | |
| | 6 | 477,0 | 0,2523— 7 | 2 | | | | | |
| | 4 | 453,0 | 0,8862— 8 | 3 | | | | | |
| | 4 | 407,0 | 0,1743— 8 | 4 | | | | | |
| | 4 | 362,3 | 0,5402— 9 | 5 | | | | | |
| | 4 | 323,1 | 0,0626— 9 | 6 | | | | | |
| | 4 | 232,0 | 0,8724—11 | 7 | | | | | |
| | 5 | 188,0 | 0,1084—11 | 8 | | | | | |
| | 3 | 217,0 | 0,6135—11 | 9 | | | | | |
| | 3 | 249,6 | 0,1192—10 | 10 | | | | | |

Striche zwischen den Messungen bedeuten, daß sie durch eine Abkühlung auf Zimmertemperatur getrennt sind.

2. Die Figur zeigt, daß die Messungen an demselben Kristall leidlich reproduzierbar sind — wenn der Kristall eine einmalige Erwärmung bis etwa 400° durchgemacht hat. Bei der ersten Erwärmung eines Kristalles liegen die L.-Werte unterhalb etwa 400° niedriger als nach der Erwärmung (Fig. 1 a). Die Erscheinung muß auf Veränderungen, die die Erwärmung im Kristall hervorruft, zurückgeführt werden, da die bei der Platinierung erwärmten Kristalle sie nicht zeigen. Erwärmung auf noch höhere Temperaturen (etwa 640°) und starke Strombelastung ($10^{-4}$ Amperest.) ändert die L.-Werte nicht weiter.

3. Die Messungen an sechs verschiedenen Kristallen (Tabelle 2) weichen bei 450° um 40 Proz., bei tieferer Temperatur mehr voneinander ab. Im Vergleich mit der Veränderung, die im einzelnen Kristall durch die Erwärmung vor sich geht, sind diese Verschiedenheiten gering. Es erscheint danach nicht angängig, anzunehmen, daß der ganze Leitungsvorgang durch einige wenige Kanäle erfolge, in denen der Gitteraufbau von vornherein zerstört ist oder durch den Strom zerstört wird, wie es Versuche zur Färbung von Steinsalz durch Stromdurchgang andeuten. Wenn Auflockerung oder Zerstörung des Gitters eine wesentliche Voraussetzung für die Leitung ist, so muß sie im Mittel über endliche Stücke

gleichmäßig verteilt sein. So zeigten die Teile eines in Richtung der Stromlinie aufgespaltenen Kristalls keine Veränderung der L. Steigert man Temperatur und Strombelastung, so ist Bildung von Schmelzkanälen, vielleicht mit Ansatz zur Bildung von Metallbrücken, verständlich als eine Überlastungserscheinung, die mit dem normalen Leitungsvorgange nichts mehr zu tun hat. Beim vorliegenden Kristallmaterial und Temperaturen bis 600° konnte diese Erscheinung (auch absichtlich) nicht erreicht werden.

An zwei Kristallen, die nach Messungen am ganzen Stück senkrecht zu den Stromlinien in drei Teile aufgespalten wurden, zeigte sich nach

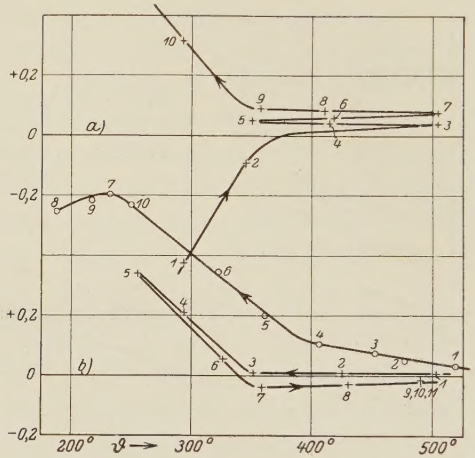



Fig. 1. Abweichung des $\log \varkappa$ von der Geraden:
$\log \varkappa = -14{,}45 + 0{,}0160\,\vartheta$.
a) Kristall 8; b) + + + Kristall 10, ⊙⊙⊙ Kristall 10 Mitte.
Die Zahlen geben die Reihenfolge der Messungen.

der Spaltung die L. erhöht. Bei dem einen Stück (Kristall 9) wurde der gespaltene Kristall unter Zwischenfügen von Graphitschichten wieder aneinandergefügt und die Gesamtleitfähigkeit der hintereinandergeschalteten Teile gemessen: Bei 500° L. unverändert, bei 400° um etwa 17 Proz. erhöht, nach tieferer Temperatur die Differenz zunehmend. Beim zweiten Stück (Kristall 10, Tabelle 1, Fig. 1b) wurde nach der Spaltung der Widerstand der Teilstücke einzeln durchgemessen. Ergebnis: Die spezifische L. war bei allen drei Teilstücken ungefähr gleichmäßig (am meisten beim dünnsten Teilstück) erhöht (Fig. 1b). Beim Aufspalten ist Kristallmaterial nicht verlorengegangen.

Die naheliegende Folgerung, daß die L. von den Längendimensionen des Kristalls abhängig ist, findet in dem übrigen Versuchsmaterial keine Stütze:

Tabelle 2.

| Kristall | $\log \varkappa$ (450°) | Länge cm | Querschnitt cm | $\frac{d \log \varkappa}{d \vartheta}$ ($\vartheta = 450°$) |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 0,8350—8 | 1,3200 | 0,6101 . 0,2973 | 0,01578 |
| 9 | 0,7560—8 | 1,0291 | 0,7543 . 0,5802 | 0,01597 |
| 10 | 0,7480—8 | 0,8413 | 0,9065 . 0,4409 | 0,01609 |
| 2 | 0,8900—8 | 0,8101 | 0,8811 . 0,8352 | 0,01482 |
| 7 | 0,8030—8 | 0,5502 | 1,0620 . 1,0667 | 0,01509 |
| 6 | 0,7460—8 | 0,0813 | 1,0355 . 0,4450 | 0,01497 |
| Mittel | 0,79633—8 | — | — | 0,01545 |

also $\varkappa\, 450° = 6{,}2565 . 10^{-8}\, \Omega^{-1}\, \mathrm{cm}^{-1}$ Änderung 3,62 Proz. pro Grad

Die Erhöhung der L. durch Aufspalten und Tabelle 2 zeigen, daß Verteilungswiderstände keine wesentliche Rolle spielen, sondern die Unterschiede im Material liegen.

Die gegenläufige Beziehung zwischen L. und ihrem Temperaturkoeffizienten — nur von Kristall 6 durchbrochen — ist bemerkenswert.

Nach dem Vorstehenden kann von einer definierten L. des Steinsalzkristalles bei dem zu den Messungen benutzten Material nur mit Einschränkung gesprochen werden.

4. Bei nicht mit den Kristallachsen zusammenfallender Stromrichtung wurde gemessen:

Stromrichtung 45° zu zwei Achsen, senkrecht zur dritten Achse:
$\log \varkappa\ (450°) = 0{,}9420 - 8$, $d \log \varkappa / d\vartheta = 0{,}01478$ (Kristall 3);

Stromrichtung unter gleichem Winkel zu drei Achsen; also senkrecht zu den Flächen (1, 1, 1):
$\log \varkappa\ (450°) = 0{,}9840 - 8$, $d \log \varkappa / d\vartheta = 0{,}01466$ (Kristall 4).

Die L.-Werte sind höher als bei allen anderen Messungen, doch möchte ich angesichts des Vorstehenden diesem Ergebnis nicht allzuviel Bedeutung beilegen. Sicher spielt dabei die mit dem Schneiden verbundene mechanische Beanspruchung des Kristalls eine nicht unwesentliche Rolle.

5. Zwei untersuchte Schmelzstücke zeigten bei 450°, abhängig von der Körnung, den 12fachen und 210fachen L.-Wert, verglichen mit dem Mittelwert der L. der Kristalle. Der Temperaturkoeffizient der L. ist nahezu derselbe wie beim Kristall.

6. Der Temperaturkoeffizient des Logarithmus der L. ist von etwa 400 bis 500° konstant von der in Tabelle 2 angegebenen Größe. Von

350° an abwärts wird er geringer, um dann, bei 250° etwa, um so stärker zuzunehmen. Der Verlauf ist bei allen gemessenen Kristallen qualitativ derselbe. Ein Bild gibt Fig. 1.

7. Der geringe Einfluß der Polarisation auf die Messungen ist bereits oben behandelt. Sie war im ganzen Bereich nachweisbar. Ihre genauere Untersuchung ist bei Zimmertemperatur erfolgt. Aus dort erörterten Gründen halte ich sie für dielektrischer Natur. Nach sehr langem Stromdurchgang war auch elektrolytische Polarisation vorhanden.

8. Oberflächenleitung war bei den Messungen nicht vorhanden: Beim erkalteten Kristall war keine Leitung der Größenordnung nachzuweisen.

9. Das Ohmsche Gesetz erwies sich bis zu Spannungen von 200 Volt als gültig.

II. Nachweis der elektrolytischen Natur der Leitung bei 400°.

Da sich bei mehrfachen Versuchen keine Andeutung einer Metallbrückenbildung ergeben hatte, erschien es nicht ausgeschlossen, durch einen Überführungsversuch auf die Natur der elektrischen L. des Steinsalzkristalles einwandfrei zu schließen. Es wurden zu diesem Zweck drei Kristallplatten — poliert, um Zusammenbacken zu verhindern — von je etwa 1 mm Dicke zwischen Silberblechen einer mehrtägigen Elektrolyse bei etwa 400° unterworfen, und die dabei auftretenden Gewichtsänderungen festgestellt. Ein Probekristall, der der gleichen thermischen, nicht der elektrischen Behandlung unterworfen war, ließ erkennen, daß durch die langzeitige Erwärmung keine Gewichtsänderung eintrat. Ein Silbercoulometer maß die beförderten elektrischen Mengen.

Es wurden meist drei Wägungen mehr gemacht als erforderlich, das Ergebnis nach kleinsten Fehlerquadraten ausgeglichen. Der mittlere Fehler der einzelnen Wägung ergab sich dabei zu $\pm$ 0,06 mg.

Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Sie besagt, daß mit einer Genauigkeit von etwa 3 Proz. die ganze Stromleitung durch den Transport von $Na^+$-Ionen erfolgt, die $Cl^-$-Ionen sich nicht am Leitungsvorgang beteiligen. Es bestätigt das die Vermutung von Tubandt[1]), daß bei elektrolytischer Leitung in festen Körpern nur ein Ion wandert.

Der Gesamtgewinn von Kristall und Blechen erklärt sich aus der Umwandlung des kathodisch ausgeschiedenen Na in NaOH, $NaHCO_3$

[1]) Tubandt, ZS. f. anorgan. Chem. **110**, 196, 1920; **115**, 105; **117**, 1 u. 48, 1921.

und $Na_2CO_3$. Die Umwandlung schritt während der Wägung noch merklich fort.

Tabelle 3 (Gewichte in mg).

| Gewicht | 5. Elektrolyse vor | 5. Elektrolyse nach | Änderung | 6. Elektrolyse vor | 6. Elektrolyse nach | Änderung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Coulometer An. | 629,19 | 618,99 | — 10,20 | 619,05 | 610,37 | — 8,68 |
| Coulometer Kath. | 40,60 | 50,71 | + 10,11 | 40,60 | 49,39 | + 8,79 |
| Anodenblech . . . | 455,55 | 445,32 | — 10,23 | | | |
| An.-Blech u. Kr. . | 923,11 | 920,81 | — 2,30*) | 1051,78 | 1049,91 | — 1,87 |
| Mittelkristall . . . | 664,75 | 664,92 | + 0,17*) | 691,26 | 691,26 | ± 0,0 |
| Kath.-Blech u. Kr. | 1074,21 | 1079,25 | + 5,04 | 1129,07 | 1133,37 | + 4,30 |
| Gesamtgewicht. . | 2662,07 | 2664,98 | + 2,91 | 2872,11 | 2874,54 | + 2,43 |

$10{,}1\,\text{mg Ag} \sim 2{,}16\,\text{mg Na} \sim 2{,}81\,\frac{CO_3}{2}$; $8{,}79\,\text{mg Ag} \sim 1{,}87\,\text{mg Na} \sim 2{,}44\,\frac{CO_3}{2}$

*) Anodenkristall und Mittelkristall waren zusammengebacken, ließen sich aber trennen.

Äußerlich zeigten die elektrolysierten Kristalle folgendes Bild: Die Anodenflächen waren in kleinste Quadrate aufgespalten, nach einigem Liegen im Licht von AgCl violett gefärbt, in die Spaltflächen waren violette AgCl-Bäumchen einige $^1/_{10}$ mm hineingewachsen. Das Kathodenblech war durch eine aus dem Schmelzfluß erstarrte weißliche Masse auf den Kristall aufgeklebt. Der Kristall selbst war hier unverändert. Der Mittelkristall zeigte an der Anodenseite mehrfach Löcher, im Innern wolkige Trübung, deren konvexe Seite der Anode zugekehrt war.

### III. Sondenmessungen bei 100 bis 200°.

Zur Feststellung des elektrischen Spannungsverlaufs innerhalb des Kristalls, Lokalisierung etwa auftretender Gegenkräfte: Doppelschichten oder Raumladungen, wurden Sondenmessungen vorgenommen. Die Kristalle wurden dazu, mit dünnen senkrecht zur Stromrichtung um den Kristall herumlaufenden Graphitstrichen zum Ansetzen der Sonde und einigen 0,7-mm-Bohrungen zur Aufnahme eines Thermoelementes versehen, in einen elektrischen Ofen gebracht. Ein Schlitz in der Stirnwand des Ofens gestattete das Einführen der Sonde. Die Temperatur ließ sich auf etwa 250° steigern. Die Spannungsmessung erfolgte nach einer Brücken-Null-Methode, Schaltung siehe Fig. 2. Als Nullinstrument diente ein Einfadenelektrometer ($C = 4$ cm). Die Spannung am Potentiometer wurde gegen beide Zuleitungen mit dem gleichen Präzisionsinstrument gemessen.

Daß eine Verzerrung der Stromlinien durch die Sonde nicht eintrat, wurde dadurch bestätigt, daß sich der Potentialverlauf cet. par. bei Änderung der Lage der Graphitstriche oder bei Abtrennung von Teilen des Kristalls nicht änderte.

Oberflächenleitung wurde durch längeres Trocknen des Kristalles vor Versuchsbeginn und Messung bei Temperatur über $100^0$ vermieden.

Zwei Beispiele des gemessenen Spannungsverlaufs zeigt Fig. 3, in der die Abweichung von der geradlinigen Spannungsverteilung aufgetragen ist. Um auch für die Nähe der Elektroden ein von möglichen Temperatureinflüssen freies Bild zu bekommen, wurde ein Kristall (XII, Fig. 3c) in der Mitte aufgespalten, die Spaltflächen platiniert und unter Zwischenfügen eines Stanniolblättchens wieder aneinandergefügt. Das Spannungsbild an dieser mittleren Elektrode (Fig. 3c) zeigt keine Änderung gegenüber dem Verlauf vor der Aufspaltung (Fig. 3b).

Wie die angeführten zeigen eine große Zahl anderer Messungen: Das Spannungsbild ist unabhängig von der Dauer und Richtung des Stromdurchganges, auch an den Elektroden tritt kein den Spannungsverlauf verändernder Einfluß auf. Die Ursache der Abweichung des Spannungsverlaufs von der Geradlinigkeit ist also in einer Materialeigenschaft zu suchen, sie hat den Charakter eines veränderlichen spezifischen Widerstandes. Eine Veränderung des Spannungsbildes ist nur zu erreichen durch Änderung der Kristalltemperatur, und zwar erfolgt sie dann in der Weise, daß die Spannungskurve mit steigender Temperatur weniger gekrümmt wird, d. h. der Temperaturkoeffizient der L.: $\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}$ ist nicht örtlich konstant. Es erscheint naheliegend, eine durch chemische oder physikalische Inhomogenität hervorgerufene zusätzliche L. an gewissen Stellen anzunehmen, deren Einfluß mit zunehmender Temperatur und Gesamt-L. mehr und mehr zurücktritt.

Die verschiedene L. innerhalb des Kristalles muß, wenn ihr nicht eine proportionale Änderung der Dielektrizitätskonstante parallel geht — Verunreinigungen sind auf die Dielektrizitätskonstante fast ohne Einfluß —, nach der Maxwellschen Theorie der geschichteten Dielektrika eine Änderung der Relaxationszeit und damit Raumladung und Rückstandsbildung innerhalb des Kristalles zur Folge haben. Die Raumladung ist eine notwendige Folge der von vornherein bestehenden — nicht erst durch den Strom erzeugten — Inhomogenität bezüglich der L.

Die rechnerische Behandlung des Problems führt bei stetig angenommener Veränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit auf mathe-

matische Schwierigkeiten. Doch gibt bereits die Annäherung durch einen aus zwei Schichten verschiedener Leitfähigkeit zusammengesetzten Kristall ein der Größenordnung nach zutreffendes Ergebnis. So ergibt sich bei 150° die Ladedauer — Abnahme des Ladestroms auf 1 Proz. seines Anfangswertes — zu etwa 1,5 sec, während bei Zimmertemperatur

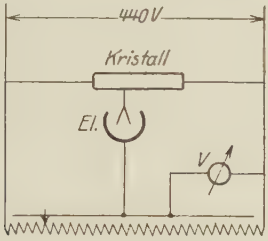



Fig. 2.

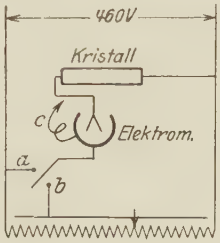



Fig. 4.

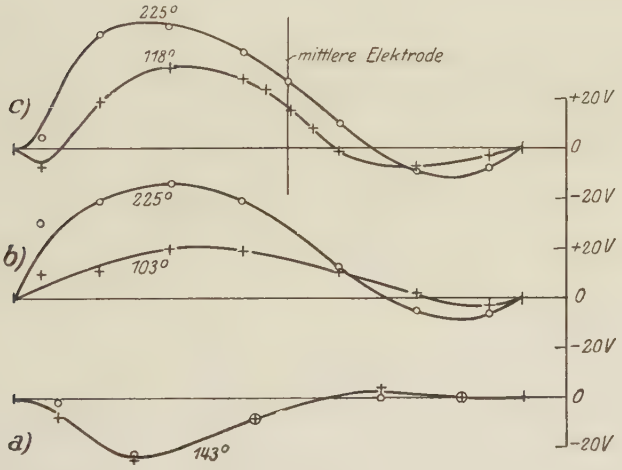



Fig. 3. Abweichung vom geradlinigen Spannungsverlauf innerhalb des Kristalles. Spannung am Kristall 440 Volt.

a) Krist. XI +++ bei Beginn d. Meß., ⊙⊙⊙ nach 7 Tagen Stromdurchgang;
b) Krist. XII +++ bei 103°, ○○○ bei 225°;
c) Krist. XII nach Aufspalten in der Mitte, neu platinieren aller Endflächen und 20 Stunden Stromdurchgang +++ 118°, ○○○ 225°.

derselbe Vorgang zwei Tage in Anspruch nimmt, wie sich im nächsten Abschnitt bestätigen wird.

Es war nicht möglich, die durch die Raumladung im Kristall entstehenden elektromotorischen Gegenkräfte, die bei voller Ausbildung nahezu die Größe der angelegten Spannung haben können, durch Kompen-

sation zu messen. Wenn in der Schaltung der umstehenden Fig. 4 der Schalter von $a$ nach $b$ gelegt und sofort der Kurzschluß $c$ des Einfadenelektrometers aufgehoben wurde, so ließ sich — abhängig von der Schnelligkeit der einzelnen Handgriffe — eine Stellung des Schiebewiderstandes finden, bei der das Elektrometer einen Augenblick in Ruhe blieb. Diese Stellung entsprach einer Gegenspannung am Kristall von etwa 130 Volt.

## IV. Messungen bei 100° und Zimmertemperatur.

A. Methode und Anordnung. Eine Nachprüfung der im vorigen Abschnitt gewonnenen Anschauungen über die Vorgänge beim Stromdurchgang durch den Kristall mußte sich aus den L.-Messungen bei tieferen Temperaturen, bei denen mit dem größeren Widerstande und der größeren Widerstandsverschiedenheit innerhalb des Kristalles die typischen

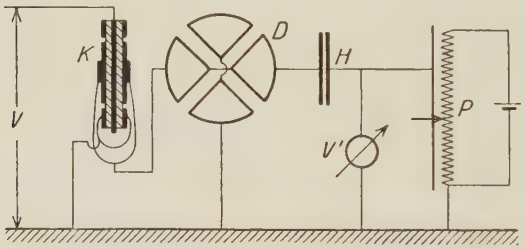



Fig. 5.

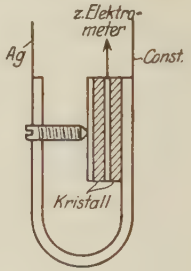


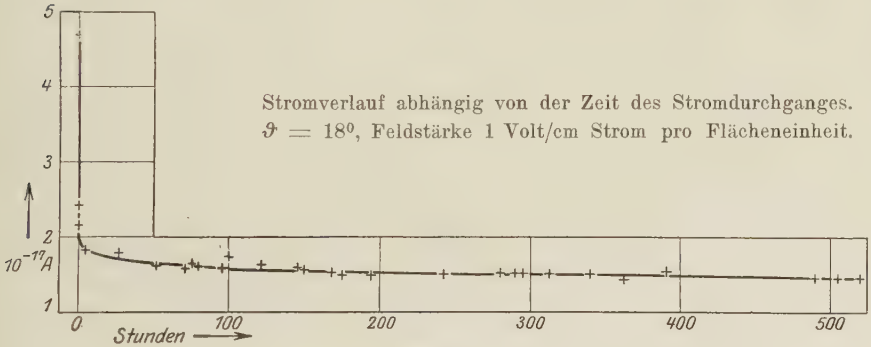

Fig. 6.

Erscheinungen der Kristalleitung mehr hervortreten, ergeben. Die geringere Leitfähigkeit bei der tieferen Temperatur stellte höhere Ansprüche an Isolation. Nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Wendt wurden deshalb zwei Platten parallel geschaltet, so daß sie durch eine einfache starke Metallfeder an die Elektroden gedrückt werden konnten (Fig. 5, $K$). Zur Vermeidung der Oberflächenleitung wurde mit Schutzring, später im Vakuum gemessen. Die Schaltung war in beiden Fällen dieselbe (Fig. 5). Die durch die beiden parallel geschalteten Kristalle $K$ hindurch beförderten Elektrizitätsmengen wurden über einen Harmskondensator $H$ durch Potentiometer $P$ kompensiert, die Kompensationsspannung $V'$ mit einem Präzisionsvoltmeter gemessen. Als Nullinstrument diente ein Dolezalek-Quadrantelektrometer $D$ mit einer Empfindlichkeit von etwa 200 Skt./V.

a) Messung mit Schutzring (Kristallpaar I). Die beiden Kristallplatten hatten je etwa 3 × 3 cm Fläche und 0,4 cm Dicke. Sie

waren beiderseits platiniert, auf der einen Seite war in einem Ringe von 1,2 bis 1,23 cm Halbmesser die Platinierung wieder entfernt. Dieser Ring war in warmem Zustande mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen, um nachträgliches Wiederanziehen von Feuchtigkeit auszuschließen. Die Platten befanden sich mit einem Thermometer und $P_2O_5$ in einem gut Wärme isolierenden Kästchen.

b) Messung im Vakuum (Kristallpaar II, ohne Schutzring). Zwei platinierte Platten von je 0,12 cm Dicke wurden in einer kräftigen Messingfeder (Fig. 6) in ein evakuierbares Glasgefäß gebracht. Die Messingfeder hing an einem Silber- und an einem Konstantandraht, die zur Temperaturmessung und gleichzeitig zur Zuführung der Spannung dienten, sie waren mit Siegellack in Ansätzen des Glasgefäßes eingekittet. Die




Stromverlauf abhängig von der Zeit des Stromdurchganges. $\vartheta = 18^0$, Feldstärke 1 Volt/cm Strom pro Flächeneinheit.

Fig. 7.

Durchführung von der Mittelelektrode zum Elektrometer bestand aus Bernstein, und war mit Hilfe eines geerdeten Messingschutzringes in das Glasgefäß eingesetzt.

B. Ergebnis der Messungen bei Zimmertemperatur a) Dauerstrom. Es wurde eine 21- und eine 13-tägige Dauerbelastung des Kristallpaares I und eine Nachprüfung des Ohmschen Gesetzes an Kristallpaar II vorgenommen. Es zeigte sich: Die anfängliche Stromabnahme, der Einschaltvorgang, ist nach etwa 50 Stunden abgelaufen (Fig. 7). Die Abnahme des Stromes setzt sich von da ab nur noch sehr langsam fort und hat auch am Ende der Messung noch nicht ganz aufgehört. Sie ist mit einer geringen Steigerung des Temperaturkoeffizienten verbunden, was auf eine Reinigung des Kristalls von die L. erhöhenden Beimengungen hindeutet.

Bei der zweiten Dauerladung wurde der Zustand sehr langsamer Stromänderung erst nach etwas längerer Zeit – forschreitende Reinigung? – erreicht, sonst keine Änderung.

$\mathrm{Log}\,\varkappa$ läßt sich für den Temperaturbereich 13 bis 22° gut durch eine Gerade annähern. Als Mittelwert ergibt sich nach einem Stromdurchgang von

$$\begin{array}{lll} 21 \text{ Tagen I:} & \log \varkappa (20^0) = 0{,}2930 - 17, & d\log\varkappa/d\vartheta = 0{,}06188, \\ 5 \quad \text{„} \quad \text{II:} & 0{,}3790 - 17 & 0{,}05720, \end{array}$$

d. h. die L. nimmt pro Grad um 15,3 bzw. 14,1 Proz. zu, wobei wieder der kleineren L. der größere Temperaturkoeffizient entspricht.

Das Ohmsche Gesetz erweist sich innerhalb der Meßgenauigkeit gut bestätigt.

Nach dem vorigen Abschnitt mußte eine Verschiedenheit der gemessenen Stromwerte erwartet werden, je nachdem, ob von höherer oder tieferer Temperatur ausgehend, die Meßtemperatur erreicht wird: Von hoher Temperatur kommend muß die L. vergrößert erscheinen, da der Aufladestrom der vergrößerten Raumladung zum Dauerstrom hinzukommt, umgekehrt ausgehend von tieferer Temperatur. Eine Andeutung für eine derartige Wirkung ist in den Messungen nicht zu finden. Dagegen ließ sich durch eine vorübergehende Erwärmung auf beispielsweise 100°, auch bei anliegender Spannung die Raumladung fast vollständig austreiben. Der Kristall zeigte danach die L. wie bei Ladungsbeginn.

b) Ein- und Ausschaltvorgang. Eine größere Anzahl von Messungen ergibt:

1. Eine Bestätigung des Superpositionsprinzips: „Verläuft der veränderliche Anteil des Ladestroms $j_1 = \varphi(t)$, so wird der Entladestrom $j_2 = -\varphi(t) + \varphi(t+\delta)$, wenn $t$ in beiden Fällen die Zeit seit Beginn des jeweiligen Vorganges und $\delta$ die Dauer der Ladung bezeichnet." — Als mathematische Konsequenz des Superpositionsprinzips folgt $\int_0^{\delta} j_1 dt = -\int_0^{\infty} j_2 dt$: Der Ladungsvorgang im Kristall ist reversibel.

2. Die Form der Ladungs- und Entladungskurven läßt sich für kurze Zeitabschnitte annähern durch $j = at^{-n}$ ($n$ etwa 0,9 bei Beginn, 0,3 am Ende des Vorganges), s. Fig. 8.

3. Der Temperaturkoeffizient des L. stimmt mit dem für Dauerstrom gefundenen überein. Bei Vergleich zweier bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Lade-Entladevorgänge ist auch die verschiedene Geschwindigkeit des zeitlichen Ablaufs zu berücksichtigen. Für den

Zweischichtenkristall (beide Schichten mit gleichem Temperaturkoeffizienten der L.) würde eine gegebene unveränderte Kurve $j(t, \vartheta)$ den Verlauf bei höherer Temperatur darstellen, wenn man den Zeitmaßstab prozentual in derselben Weise vergrößert, wie man den Strommaßstab prozentual verkleinert.

Die aus dem Vorstehenden gewonnene Vorstellung über den Lade-Entladevorgang ist folgende:

Die durch Verschiedenheit der L. hervorgerufene Anhäufung von Ladung in einem Element der Strombahn ändert die Feldstärke so, daß die weitere Anhäufung allmählich aufhört und der Strom stationär wird.

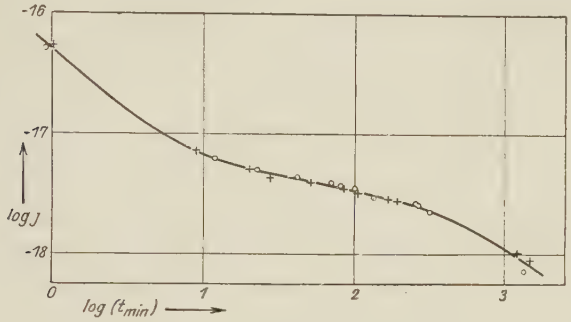



Fig. 8.

○○○ / +++ Log des { Ladestromes $j'$ / Entladestromes } als Funktion von log $t$ (min).

Für den veränderlichen Stromanteil, den Ladestrom, besteht dann eine Gegenspannung von der Größe der angelegten Spannung. Beim Abschalten der Ladespannung und Kurzschließen des Kristalles klingt diese Gegenspannung in derselben Weise ab, wie bei der Ladung Ladespannung minus Gegenspannung abnahm. Ladevorgang und eigentlicher Leitungsvorgang lassen sich vollkommen getrennt — einander überlagert — behandeln, wenn man beim Leitungsvorgang die mit der Ladung verbundene Feldänderung berücksichtigt. Der durchgeleitete Strom ist bei Stromschluß bestimmt durch die Schicht geringster L.: $\varkappa(\min) \cdot \mathfrak{E}_0$, am Ende der Ladung durch den größeren Wert: $\varkappa(\min) \cdot \mathfrak{E}(\max)$.

Ein Beispiel einer Ladungs- und Entladungskurve gibt Fig. 8, Tabelle 4. Es wird dort $\log j' = \log [j(16{,}31^0, t) - j(16{,}31^0, \infty)]$, der Logarithmus des veränderlichen Anteils des Ladestroms, und der Logarithmus des Entladestroms abhängig vom Logarithmus der Zeit in Minuten dargestellt.

Tabelle 4.

22. April. 7. Ladung, Dauer 24 Stunden. 23. April. 7. Entladung.

| $\vartheta$ | $\log j + 17$ | $\log j'$ | $\log t$ (min) | $\vartheta$ | $\log j + 17$ | $\log j$ 16,20° | $\log t$ (min) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16,31 | 0,7967 | 0,7031 — 17 | 0,9542—1 | 16,20 | 0,7237 | 0,7237 — 17 | 0,0100 |
| 16,26 | 0,2624 | 0,7987 — 18 | 1,0755 | 16,18 | 0,8584 — 1 | 0,8596 — 18 | 0,9445 |
| 16,21 | 0,2285 | 0,7007 | 1,3483 | 16,14 | 0,7012 | 0,7047 | 1,3010 |
| 16,14 | 0,2076 | 0,6405 | 1,6201 | 16,11 | 0,6374 | 0,6426 | 1,5403 |
| 16,08 | 0,1936 | 0,5988 | 1,8457 | 16,09 | 0,5917 | 0,5981 | 1,7126 |
| 16,05 | 0,1823 | 0,5587 | 1,9138 | 16,06 | 0,5380 | 0,5461 | 1,9380 |
| 16,02 | 0,1786 | 0,5502 | 2,0026 | 16,04 | 0,5132 | 0,5225 | 2,0253 |
| 16,00 | 0,1749 | 0,5391 | 2,0465 | 16,01 | 0,4573 | 0,4683 | 2,2262 |
| 15,94 | 0,1600 | 0,4800 | 2,1287 | 15,98 | 0,4272 | 0,4399 | 2,2880 |
| 15,47 | 0,1221 | 0,4298 | 2,4050 | 17,80 | 0,1170 | 0,0242 | 3,0930 |
| 15,47 | 0,1195 | 0,4150 | 2,4240 | 17,11 | 0,9969 — 2 | 0,9441 — 19 | 3,1219 |
| 15,47 | 0,1169 | 0,3997 | 2,4427 | 17,08 | 0,9953 | 0,9443 | 3,2130 |
| 15,43 | 0,1089 | 0,3655 | 2,4994 | | | | |
| 16,19 | 0,1024 | 0,8692 — 19 | 3,1330 | | | | |
| 16,19 | 0,1025 | 0,8692 | | | | | |

C. Ergebnis der Messungen bei 100°. Zur Messung wurde das oben beschriebene evakuierte Glasgefäß mit Kristallpaar II in ein doppelwandiges Siedegefäß gebracht und mit Wasserdampf von Atmosphärendruck geheizt. Die Temperaturkonstanz wurde mit einem Galvanometer und dem oben beschriebenen Thermoelement kontrolliert. Schaltung wie Fig. 5.

Zwei Meßreihen für den Dauerstrom gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.

| Siede-$\vartheta$ | Zeit | $\log \varkappa$ | Siede-$\vartheta$ | Zeit | $\log \varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 99,74° | 5h 0 | 0,8542 — 14 | 99,70° | 6h 8 | 0,8518 — 14 |
| 99,74 | 59 | 0,8546 | 99,70 | 21 | 0,8505 |
| 99,74 | 6h 5 | 0,8555 | 99,70 | 39 | 0,8518 |
| 99,74 | 16 | 0,8552 | 99,70 | 7h 10 | 0,8514 |
| 99,74 | 31 | 0,8545 | 99,70 | 26 | 0,8515 |

Im Mittel für 99,72°: $\log \varkappa = 0{,}8532—14$.

Der Temperaturkoeffizient wurde nicht bestimmt.

Der Einschaltvorgang ist in etwa 10 Minuten abgelaufen. Das Superpositionsprinzip ist hier nicht erfüllt: Die Entladeströme sind geringer als die entsprechenden Ladeströme. Die Form der Ladungs-Entladungskurven läßt sich wieder durch $j_1 = at^{-n}$ annähern.

## V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine Zusammenstellung der in dem Vorstehenden gemessenen L.-Werte gibt Tabelle 6.

Tabelle 6.

| $1/T \cdot 10^5$ | $\vartheta$ | $\log \varkappa$ | $d \log \varkappa / d \vartheta$ | |
|---|---|---|---|---|
| 341 | 20° | 0,3360 — 17 | 0,05954 | Seite 136 |
| 268 | 100 | 0.8600 — 14 | | Tabelle 5, S. 138 |
| 211 | 200 | 0,3240 — 11 | | |
| 174 | 300 | 0.7630 — 10 | | Tabelle 1 Kr. 10, Mitte |
| 148 | 400 | 0,0840 — 8 | | |
| 129 | 500 | 0,6030 — 7 | 0,01545 | |
| 98 | 750 | 0,3700 — 4 | 0,01025 | Benrath v. Rautenfeld |

Die Werte beziehen sich alle auf Kristalle, die eine Erwärmung auf über 400° durchgemacht haben. Für nicht erwärmte Kristalle zweigt die Kurve $\log \varkappa (\vartheta)$ bei etwa 400° nach kleineren L.-Werten zu ab und geht bei 300° durch den Wert $\log \varkappa = 0{,}0 - 10$.

Diese Werte fügen sich einigermaßen der allgemein bei der Kristalleitung gefundenen Näherungsbeziehung

$$\log \varkappa = -\frac{A}{T} + B.$$

Auch der Wert der Konstanten $A$ stimmt mit dem von Joffé[1]) für eine Anzahl anderer Kristalle übereinstimmend gefundenen überein. Siehe Fig. 9 $\log \varkappa \left(\frac{1}{T}\right)$.

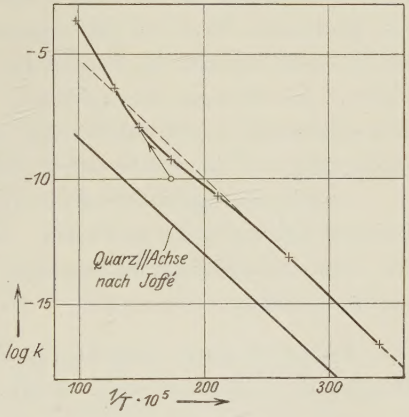



Fig. 9.
$\log \varkappa$ (1/T) + + + erwärmte Kristalle, ⊙○○ vor Erwärmung auf etwa 400°.

Die allgemeinste Deutung dieser Form ist: Die L. ist proportional der Anzahl derjenigen Ionen, die bei der thermischen Molekularbewegung eine gewisse Energieschwelle — und damit eine gewisse Geschwindigkeit in Richtung des angelegten Feldes — überschreiten (Maxwell-Boltzmannsches Prinzip). Der Wärmebewegung kommt danach der ausschlaggebende Einfluß bei der Leitung zu, ein Einfluß, wie er sich auch schon in dem großen Temperaturkoeffizienten andeutet.

[1]) Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923, Fig. 3.

Wie elektrolytische Leitung durch ein ideal ausgebildetes Ionengitter vor sich gehen kann, davon ist schwer eine Vorstellung zu gewinnen. Joffé[1]) scheint sie als möglich anzunehmen. Die Erfahrungen dieser Arbeit geben mehr den Anschauungen von Hevesy[2]) recht, der als Vorbedingung der Leitung eine Auflockerung des Gitters ansieht. In dieser Richtung weisen die hohe L. der Kristallite und die Erhöhung der L. durch Aufspaltung in dünnere Schichten. Der von Curie[3]) geäußerten Vermutung, daß Einschlüsse von Lösungen innerhalb des Kristalles die Leitung ermöglichen, widerspricht die Erfahrung, daß der Kristall bei tagelangem Erhitzen auf 400° nicht an Gewicht verliert.

2. Die Ladungs- und Entladungserscheinnngen am Kristall, Vorgänge der anomalen reversiblen dielektrischen Leitung, sind im vorstehenden aus der Maxwellschen Theorie verstanden. Zu dieser Auffassung führen Sondenmessungen am Kristall, deren wesentliches Ergebnis ist, daß an den Elektroden keinerlei den Spannungsverlauf ändernde Einflüsse auftreten, daß dagegen im Innern des Kristalls sich Raumladungen ausbilden. Das Steinsalz fügt sich also nicht der von Joffé[1]) angegebenen Klassifizierung der Kristalleitung in eine solche mit Doppelschichten (Kalkspat) und eine solche mit Raumladungen (Quarz) an den Elektroden.

3. Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes und damit elektrolytische Leitung wird erwiesen. Die überführten Mengen lassen das $Na^+$-Ion als alleinigen Ladungsträger erkennen, $Cl^-$ beteiligt sich nicht an der Leitung.

Die Arbeit wurde ausgeführt am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig. Herrn. Prof. Dr. Diesselhorst, auf dessen Anregung ich sie unternommen habe, habe ich herzlichst zu danken für die allezeit bereitwillige Förderung durch Rat und entgegenkommendste Unterstützung mit den Mitteln des Instituts. Auch dem Assistenten des Instituts, Herrn Dr. Wendt, bin ich für sein Interesse zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923, Fig. 3.
[2]) Hevesy, ZS. phys. Chem. **101**, 337, 1922.
[3]) l. c.

# Lebenslauf.

Ich wurde am 26. Mai 1885 zu Eschershausen, Kreis Holzminden (Braunschweig), geboren. Von April 1891 besuchte ich Vorschule und das humanistische Herzogliche Neue Gymnasium zu Braunschweig, das ich im Herbst 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem Aufenthalt zu Sprachstudien in England trat ich im April 1904 in die Kaiserliche Marine als Seekadett ein, wurde befördert 1907 zum Leutnant zur See, 1909 zum Oberleutnant zur See, am 5. August 1915 zum Kapitänleutnant. Während des Weltkrieges war ich kommandiert auf S.M.S. „Friedrich Karl", S.M.S. „Roon", beim Stabe des Ostsee-Befehlshabers und auf S. M. S. „Hindenburg". Mit diesem Schiff war ich in Skapa Flow und anschließend in englischer Internierung bis Anfang Februar 1920. Am 8. März 1920 erhielt ich den Abschied.

Von April 1920 studierte ich Physik und Mathematik, und zwar: 2 Semester an der Technischen Hochschule zu Braunschweig, dann 3 Semester an der Universität Göttingen und wieder 4 Semester an der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

D. von Seelen.